

Attachee to
Paper 40. 4
09/281.574



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 43 27 582 C 1

⑳ Aktenzeichen: P 43 27 582.6-43
㉑ Anmeldetag: 17. 8. 93
㉒ Offenlegungstag: —
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 6. 10. 94

㉔ Int. Cl.⁵:
C 08 J 3/09
C 08 L 27/18
C 08 K 5/01
B 29 C 47/08
B 29 D 23/22
B 29 D 7/01
B 01 D 19/00
G 01 N 30/04

DE 43 27 582 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉕ Patentinhaber:
Hewlett-Packard GmbH, 71034 Böblingen, DE

㉖ Erfinder:
Glatz, Bernd, Dr., 71229 Leonberg, DE; Berndt,
Manfred, 76337 Waldbronn, DE

㉗ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
US 47 29 773
US 44 69 495

㉘ Verfahren zum Herstellen von Kunststoffteilen aus fluorhaltigen Polymeren für den Einsatz in einem analytischen Messgerät und nach dem Verfahren hergestellte Kunststoffteile

Bei einem Verfahren zum Herstellen von Kunststoffteilen, die in einem analytischen Meßgerät eingesetzt werden und dort mit Flüssigkeiten in Berührung kommen, wird Kunststoffgrundmaterial mit einem Lösungsmittel versetzt und anschließend in der gewünschten Form extrudiert. Vor dem Versetzen mit dem Kunststoffgrundmaterial werden aromatische und olefinische Substanzen aus dem Lösungsmittel entfernt, beispielsweise mittels einer chemischen Reaktion, so daß die Kunststoffendprodukte frei von solchen Substanzen sind. Somit wird verhindert, daß es beim Einsatz der Kunststoffteile in einem analytischen Meßgerät zu Störungen der Detektion durch Extraktion solcher Substanzen in den Flüssigkeitsstrom und Transport in den Detektor kommt. Ein besonders vorteilhaftes Einsatzgebiet der erfindungsgemäß hergestellten Kunststoffteile ist in einem Vakuumentgaser.

DE 43 27 582 C 1

wendung des so veränderten Spezialbenzins nach dem eingangs beschriebenen Verfahren hergestellt. Die so hergestellten Schläuche sind im wesentlichen frei von Verunreinigungen, die mit der Messung in einem analytischen Meßgerät interferieren könnten. Sie sind uneingeschränkt einsatzfähig, zum Beispiel in Online-Entgasern.

Bei der Reinigung des Spezialbenzins mittels Chlorsulfonsäure sulfoniert diese aromatische Verbindungen, polymerisiert Olefine und addiert generell an ungesättigte Aliphate. Dadurch werden diese Stoffe schwer flüchtig und sogar wasserlöslich, so daß sie durch Ausschütteln bzw. Destillation abgetrennt werden können. Die Chlorsulfonsäure zeichnet sich durch eine hohe Reaktivität gegenüber ungesättigten Substanzen aus.

Als mögliche Alternative zur Reinigung des Spezialbenzins kommt anstelle der Verwendung von Chlorsulfonsäure gemäß des vorstehend beschriebenen bevorzugten Ausführungsbeispiels die katalytische Hydrierung in Frage.

Die vorliegende Erfindung macht sich besonders vorteilhaft bemerkbar bei der Gradientenelution in der Flüssigkeitschromatographie. Bei der Gradientenelution wird die Konzentration der mobilen Phase (Lösungsmittel) während eines chromatographischen Durchlaufs kontinuierlich verändert. Beim Stand der Technik werden die Verunreinigungen, die zum Beispiel von PTFE-Schläuchen in die mobile Phase abgegeben werden, durch die Gradientenelution am Kopf der Trennsäule aufkonzentriert und eluieren während des Gradienten bei dem entsprechenden Eluentenverhältnis. Dadurch gelangt eine relativ hohe Konzentration von Verunreinigungen, beispielsweise UV-absorbierenden aromatischen Substanzen, in den Detektor, zum Beispiel einen UV-Absorptionsdetektor, und führt dort zu Störungen der Messung.

In der Zeichnung ist diese Situation anhand eines typischen Chromatogrammes dargestellt. Das in der Zeichnung mit dem Bezugszeichen 1 gekennzeichnete Chromatogramm entspricht dem Stand der Technik und wurde mit einem Chromatographen gewonnen, der einen Vakuumentgaser mit herkömmlichen PTFE-Schläuchen aufweist. Das mit dem Bezugszeichen 2 gekennzeichnete Chromatogramm veranschaulicht den durch die vorliegende Erfindung erreichten Fortschritt. Bei der Erzeugung des Chromatogrammes 2 wurde ein Vakuum-Entgaser benutzt, dessen PTFE-Schläuche gemäß der Erfindung hergestellt wurden. Beide Chromatogramme wurden mit einem Acetonitril-Wasser Gemisch im Gradientenbetrieb gewonnen. Es wurde eine C-18 Reversed Phase Säule benutzt. Als Detektor wurde ein UV-Absorptionsdetektor bei einer Wellenlänge von 210 nm benutzt.

In der Zeichnung ist deutlich zu erkennen, daß auf herkömmliche Weise hergestelltes PTFE starke Verunreinigungen verursacht (Chromatogramm 1), die nicht vorhandene Probensubstanzen vortäuschen bzw. die tatsächlichen Probensubstanzen überlagern. Dies führt insbesondere in der Spurenanalytik zu Fehlern bei der quantitativen Bestimmung kleiner Probenmengen. Das Chromatogramm 2 hingegen verläuft im wesentlichen flach, so daß es bei Verwendung erfindungsgemäßer Kunststoffteile zu keinen nennenswerten Störungen der quantitativen Messung einer Probe kommt.

Die Erfindung ist nicht auf die Herstellung von PTFE-Teilen beschränkt. Beispiele anderer Kunststoffe, bei denen das geschilderte Reinigungsverfahren eingesetzt werden kann, sind FEP, ETFE, PFA und andere fluorhal-

tige Polymere. Das Reinigungsverfahren kann außer für Benzin auch für andere Lösungsmittel verwendet werden, zum Beispiel für Lösungsmittel aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Das obige Ausführungsbeispiel wurde im Zusammenhang mit einem UV-Absorptionsdetektor beschrieben. Dort machen sich aromatische Verunreinigungen besonders störend bemerkbar. Jedoch ist die Erfindung auch im Zusammenhang zum Beispiel mit Fluoreszenzdetektoren vorteilhaft einsetzbar, da auch bei diesen durch das Vermeiden aromatischer Verunreinigungen in der mobilen Phase eine Verfälschung des Meßergebnisses vermieden wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Kunststoffteilen aus fluorhaltigen Polymeren, insbesondere PTFE, FEP, ETFE und PFA, für den Einsatz in einem analytischen Meßgerät, in welchem derartige Kunststoffteile mit Flüssigkeiten in Berührung kommen, wobei fluorhaltiges Kunststoffgrundmaterial mit einem Lösungsmittel versetzt wird und anschließend das derartig behandelte Kunststoffgrundmaterial extrudiert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß aromatische und/oder olefinische Substanzen aus dem Lösungsmittel entfernt werden, bevor das fluorhaltige Kunststoffgrundmaterial mit dem Lösungsmittel versetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Entfernen der aromatischen und/oder olefinischen Substanzen das Entfernen dieser Substanzen aus dem Lösungsmittel durch eine chemische Reaktion umfaßt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Entfernen durch Zugabe von Chlorsulfonsäure in das Lösungsmittel erfolgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das fluorhaltige Kunststoffteil ein Schlauch oder eine Membran ist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunststoffgrundmaterial Polytetrafluorethylen und das Lösungsmittel ein Spezialbenzin ist.
6. Kunststoffteil aus fluorhaltigen Polymeren, insbesondere PTFE, FEP, ETFE und PFA, für den Einsatz in einem analytischen Meßgerät, welches mit Flüssigkeiten in dem Meßgerät in Berührung kommt, hergestellt nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
7. Verwendung eines nach einem der Ansprüche 1—5 hergestellten Kunststoffteils in einem Entgaser in einem analytischen Meßgerät, vorzugsweise in einem Flüssigkeitschromatographen.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

